

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-045711

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 45/00

C01G 45/12

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 09-200785

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 10.07.1997

(72)Inventor : SHIRAKAWA AKIHIKO
NODA TAKAO

(30)Priority

Priority number : 09154473 Priority date : 28.05.1997 Priority country : JP

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a nonaqueous secondary battery have an initial capacity close to the theoretical capacity and reduce degradation of the capacity after many charge/discharge cycles, in the event that lithium is used as a negative electrode and a nonaqueous electrolyte containing a lithium salt is used.

SOLUTION: In a method for manufacturing a positive electrode active material used in this battery, a spinel-structure composite compound, which is obtained such that a lithium compound and manganese carbonate having a specific surface area larger than 10 m²/g are mixed together and caused to react at least for an hour within a temperature range not lower than 350° C and not higher than 680° C, is heat-treated within a temperature range not lower than 730° C and not higher than 900° C. Thus, the positive electrode active material is obtained being a spinel-structure composite compound of lithium, manganese, and oxygen, wherein a mol ratio of the lithium to the manganese is within a range of Li/Mn=0.48 to 0.55, a true density is 4.05 g/cm³ or more, and a lattice constant is 8.240 Å or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-45711

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00
	45/12	45/12
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02
	4/04	4/04
		C
		A

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

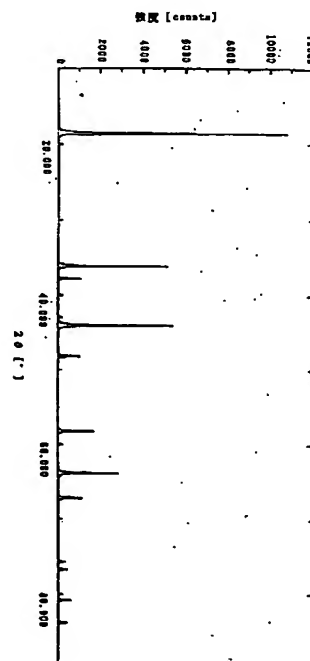
(21) 出願番号	特願平9-200785	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月10日	(72) 発明者	白川 彰彦 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和 電工株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平9-154473	(72) 発明者	野田 孝男 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和 電工株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平9(1997) 5月28日	(74) 代理人	弁理士 菊地 精一
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びそれを用いた非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムを負極とし、リチウム塩を含む非水電解質を用いた非水二次電池において理論容量に近い初期容量を有し、多数回の充電放電においても容量の低下が少ない正極活物質及びその製造方法並びにそれを使用した非水二次電池の提供。

【解決手段】 リチウム化合物と比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上ある炭酸マンガンを混合し、 350°C 以上 680°C 以下の温度範囲で少なくとも1時間反応して得られたスピネル構造複合酸化物を、 730°C 以上 900°C 以下の温度範囲で熱処理した、リチウムとマンガンのモル比が $\text{Li} / \text{Mn} = 0.48 \sim 0.55$ の範囲にあり、真密度が $4.05 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、かつ格子定数が 8.24 \AA 以下であるリチウム、マンガ及び酸素のスピネル構造複合酸化物である正極活物質及びそれを使用した非水二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムとマンガンのモル比が $\text{Li}/\text{Mn} = 0.48 \sim 0.55$ の範囲にあり、真密度が 4.05 g/cm^3 以上、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下であるリチウム、マンガン及び酸素からなるスピネル構造複合酸化物である正極活物質。

【請求項2】 リチウムとマンガンのモル比が $\text{Li}/\text{Mn} = 0.51 \sim 0.55$ の範囲にあり、真密度が 4.05 g/cm^3 以上、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下であるリチウム、マンガン及び酸素からなるスピネル構造複合酸化物である正極活物質。

【請求項3】 リチウム化合物と比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭酸マンガンを混合し、 350°C 以上 680°C 以下の温度範囲で少なくとも1時間反応して得られたスピネル構造複合酸化物を、 730°C 以上 900°C 以下の温度範囲で熱処理して、リチウムとマンガンのモル比が $\text{Li}/\text{Mn} = 0.48 \sim 0.55$ の範囲にあり、真密度が 4.05 g/cm^3 以上、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下であるリチウム、マンガン及び酸素からなるスピネル構造複合酸化物である正極活物質を製造する方法。

【請求項4】 リチウム化合物と比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭酸マンガンを混合し、 350°C 以上 680°C 以下の温度範囲で少なくとも1時間反応して得られたスピネル構造複合酸化物を、 730°C 以上 900°C 以下の温度範囲で熱処理して、リチウムとマンガンのモル比が $\text{Li}/\text{Mn} = 0.51 \sim 0.55$ の範囲にあり、真密度が 4.05 g/cm^3 以上、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下であるリチウム、マンガン及び酸素からなるスピネル構造複合酸化物である正極活物質を製造する方法。

【請求項5】 リチウム化合物と炭酸マンガンの混合物を、 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ で $2 \sim 40$ 時間反応させ、得られたスピネル構造複合酸化物を $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ で $5 \sim 30$ 時間熱処理する請求項3または4のいずれかに記載の正極活物質を製造する方法。

【請求項6】 請求項1または2記載の正極活物質を用いた非水二次電池。

【請求項7】 請求項3ないし5のいずれかに記載の製造方法により製造された正極活物質を用いた非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池において、初期容量が大きく、かつ多数回の充電・放電を繰り返しても容量の低下の少ない正極活物質として、格子欠陥の少ないスピネル構造を有するリチウム・マンガン複合酸化物及びその製造方法並びにそれを正極活物質として用いた非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水二次電池の正極活物質として、高エネルギー密度型の非水二次電池用正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 及びリチウム、マンガンおよび酸素からなるスピネル構造複合酸化物が検討されている。このうち、 LiCoO_2 はコバルトが高価で、かつ資源的な制約があるなどの問題点があり、また LiNiO_2 は安定生産が難しいなどの問題点がそれぞれある。そのため低コストで、かつ性能的に問題のないリチウム・マンガンスピネル構造複合酸化物（以下マンガン系正極活物質という。）の開発が強く期待されている。しかしながら、マンガン系正極活物質を用いた非水二次電池は、充電放電を繰り返すと、少数回の充電放電で大きな容量低下を起こすという問題点があり、さらにマンガン系正極活物質の組成から予想される非水二次電池の理論容量より実際の非水二次電池容量がかなり小さいという問題点がある。

【0003】かかる問題を解決するため、例えばマンガン系正極活物質の組成において、リチウムを過剰に添加することにより、充電・放電を繰り返しても初期の電池容量との比較で、電池容量の低下が少ないマンガン系正極活物質の提案がある。しかしこの提案においては、マンガン系正極活物質にリチウムを過剰に加えるため低下率は小さくとも従来の電池との比較では初期容量が小さくなるという欠点がある（特開平2-270268）。また、マンガン系正極活物質を低温で合成することにより初期容量の大きな非水二次電池用正極活物質を得ているが、このマンガン系正極活物質は結晶性が低くかつ比表面積が大きいため、初期容量は大きいが充放電の繰り返しによる容量低下が大きくなるという問題点がある。

（英国公開公報2221213A）。さらには、マンガンを原料として、比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の二酸化マンガンをういてマンガン系正極活物質を得て、これを非水二次電池用正極活物質とする提案がある（特開平6-275276）。しかしこの方法では得られるマンガン系正極活物質の真密度が 4.00 g/cm^3 程度にしかならないため、初期容量の大きな非水二次電池が得られず、また少数回の充電・放電を繰り返すことによっても容量低下が大きく、実用電池の正極活物質としては使用するには不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムあるいはリチウム合金またはリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な材料を負極とし、リチウム塩を含む非水電解質を用いた非水二次電池において、正極活物質の組成から予想される理論容量に近い初期容量を有し、かつ多数回の充電放電を繰り返しても容量の低下が少ない正極活物質の開発及びその製造方法並びに該正極活物質を使用した非水二次電池の開発を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、（1） リチ

3

ウムとマンガンのモル比が $Li/Mn=0.48\sim0.55$ の範囲にあり、真密度が 4.05 g/cm^3 以上、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下であるリチウム、マンガン及び酸素からなるスピネル構造複合酸化物である正極活物質、(2) リチウムとマンガンのモル比が $Li/Mn=0.51\sim0.55$ の範囲にあり、真密度が 4.05 g/cm^3 以上、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下であるリチウム、マンガン及び酸素からなるスピネル構造複合酸化物である正極活物質、

【0006】(3) リチウム化合物と比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭酸マンガンを混合し、 350°C 以上 680°C 以下の温度範囲で少なくとも1時間反応して得られたスピネル構造複合酸化物を、 730°C 以上 900°C 以下の温度範囲で熱処理して、リチウムとマンガンのモル比が $Li/Mn=0.48\sim0.55$ の範囲にあり、真密度が 4.05 g/cm^3 以上、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下であるリチウム、マンガン及び酸素からなるスピネル構造複合酸化物である正極活物質を製造する方法、(4) リチウム化合物と比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭酸マンガンを混合し、 350°C 以上 680°C 以下の温度範囲で少なくとも1時間反応して得られたスピネル構造複合酸化物を、 730°C 以上 900°C 以下の温度範囲で熱処理して、リチウムとマンガンのモル比が $Li/Mn=0.51\sim0.55$ の範囲にあり、真密度が 4.05 g/cm^3 以上、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下であるリチウム、マンガン及び酸素からなるスピネル構造複合酸化物である正極活物質を製造する方法、(5) リチウム化合物と炭酸マンガンの混合物を、 $500\sim650^\circ\text{C}$ で2～40時間反応させ、得られたスピネル構造複合酸化物を $750^\circ\text{C}\sim850^\circ\text{C}$ で5～30時間熱処理する上記(3)または(4)のいずれかに記載の正極活物質を製造する方法、

【0007】(6) 上記(1)または(2)記載の正極活物質を用いた非水二次電池、及び(7) 上記(3)ないし(5)のいずれかに記載の製造方法により製造された正極活物質を用いた非水二次電池を開発することにより前記の目的を達成した。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明者らは、スピネル構造複合酸化物の製造法について鋭意検討した結果、理論密度に近い真密度を有するスピネル構造複合酸化物の合成に成功すると共に、若干の逆転現象はあるが、大ざっぱに見ると、 Li/Mn 比が小さくなると格子定数が大きくなり、 Li/Mn 比が大きくなると格子定数が小さくなる傾向があることを見いだした。そして該スピネル構造複合酸化物をリチウム系非水二次電池の正極活物質として用いると、格子定数が過度に大きい時は、該電池の初期の放電容量が大きい充電放電の繰り返しによる容量低下が大きく、逆に格子定数が過度に小さくなると放電容量の低下は防止できるが、初期の放電容量が小さく問題

4

がある。そしてこの Li/Mn 比が比較的理論密度に近い $0.48\sim0.55$ 、好ましくは $0.51\sim0.53$ の範囲にあるものを用いることにより初期の放電容量が大きいだけでなく多数回の充電放電を繰り返しても容量低下が殆ど起こらない非水二次電池が得られることを見出した。

【0009】リチウムマンガンスピネル構造複合酸化物の Li/Mn 比が0.50の理論密度は、 4.28 g/cm^3 であるが、本発明の製造方法により得られるスピネル構造複合酸化物の真密度は 4.05 g/cm^3 以上、好ましくは 4.20 g/cm^3 以上であり、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下、好ましくは 8.235 \AA 以下のものが容易に得られ、中でも Li/Mn 比が $0.51\sim0.53$ のスピネル構造複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いるときは極めて好ましい電池が得られる。

【0010】本発明のマンガン系正極活物質は、リチウム化合物と比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭酸マンガンを、目的とする Li/Mn 比に混合し、 350°C 以上 680°C 以下の温度範囲で少なくとも1時間以上反応してリチウムマンガンスピネル構造複合酸化物を製造し、ついで該複合酸化物を 730°C 以上 900°C 以下の温度範囲で熱処理することにより得ることができる。本発明に使用するマンガン化合物としては炭酸マンガンを、二酸化マンガ (MnO_2)、三酸化マンガ (Mn_2O_3) などの酸化物系化合物より低温で反応が進行すること、また硝酸マンガ ($Mn(NO_3)_2$)、硫酸マンガ ($MnSO_4$) などのマンガ 塩では反応中に NO_x 、 SO_x などのガスの発生があり、かつ真密度の高いマンガ 系正極活物質が得られないことによる。リチウム化合物としては、特に制約はないが炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム等が適当である。

【0011】従来知られているマンガ 系正極活物質はASTMカード(35-782)によると格子定数 a が 8.24762 \AA 、理論密度 D_x が 4.281 g/cm^3 である。しかし従来得られているマンガ 系正極活物質の真密度は理論密度よりかなり低く、たかだか 4.0 g/cm^3 である(第37回電池討論会講演要旨集p199～p200)。このマンガ 系正極活物質は解砕もしくは微粉碎しても真密度測定値が変化することはないので、従来法により得られているマンガ 系正極活物質の真密度が低いのは結晶中の格子欠陥が多く含まれているためと考えられる。このような結晶中に格子欠陥を多く含むマンガ 系正極活物質を用いた従来の非水二次電池ではこの格子欠陥のために初期容量が低く、かつ充放電の繰り返しによる容量低下が大きかったと考えられる。しかし真密度が 4.05 g/cm^3 以上であつても、格子定数が 8.240 \AA より大きいときは、充電・放電時にスピネル構造の結晶の膨張収縮が大きくなるた

め、結晶が崩壊しやすくなり、そのため多数回の充電・放電を繰り返すことにより容量低下が大きく、好ましい正極活物質が得られない。

【0012】このようなマンガン系正極活物質では、マンガンの原料としてマンガン酸化物あるいは比表面積 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の炭酸マンガンを用いるときは、反応性が低いために高温で反応させることが必要となり、その結果結晶中に格子欠陥を多く含むことになるので真密度が低くなってしまふ。一方、反応性と言う観点からは、比表面積の大きい方が好ましいが、比表面積が大きいほど、粒子は凝集し易くなり、均一な混合が困難となる。特に粒子の凝集性は約 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 付近より顕著に増加するので、この程度の比表面積が限界となろう。したがって、比表面積がほぼ $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上になると逆に不均一な複合酸化物が生成しやすくなるので望ましくない。

【0013】本発明方法により製造されるマンガン系正極活物質は、正極活物質の真密度が理論密度に近いことから結晶中に格子欠陥を殆ど含まないものと考えられ、そのためにこのマンガン系正極活物質を使用した非水二次電池は初期容量が高く、充電放電を繰り返してもその容量低下が小さい非水二次電池が得られたと考えられる。

【0014】 Li/Mn 比が0.48より小さいときは、過剰なマンガンが電気化学的に不活性な Mn_2O_3 となるために容量が小さくなる。また逆に0.55より大きいときには過剰なリチウムが電気化学的に活性な3価のマンガンと置換してしまうので容量が小さくなる。

【0015】本発明によるマンガン系正極活物質の製造方法は、リチウム化合物と比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である炭酸マンガンを混合し、該混合物を 350°C 以上 680°C 以下の温度範囲で少なくとも1時間以上、特に好ましくは 500°C 以上 650°C 以下の温度範囲で2～40時間反応させ、リチウムマンガンスピネル構造複合酸化物を製造する。ついで該複合酸化物を 730°C 以上 900°C 以下の温度範囲、好ましくは 750°C ～ 850°C の温度範囲で5～30時間さらに熱処理することにより製造することができる。したがって、この反応は 350°C ～ 680°C の温度帯域に少なくとも1時間以上、好ましくは 500°C ～ 650°C で2～40時間維持して反応を十分に進行させた後、そのまま熱処理温度の 730°C ～ 900°C の温度帯域に昇温し、ここで熱処理することも可能である。

【0016】混合物の反応温度が 350°C より低い温度である時は、反応が望ましい速度で進行せずスピネル構造の複合酸化物が得られない。また 680°C より高い温度で反応を行うと、スピネル構造のリチウムのサイトにマンガンが混入し、結晶が格子欠陥を多く含むことになるため真密度の低いマンガン系正極活物質しか得られない。また反応温度が規定された範囲内であっても反応時

間が1時間未満では反応が十分に進まず、スピネル構造複合酸化物が得られない。このような加熱の反応条件でもリチウムマンガンスピネル構造複合酸化物は得られるが、真密度が 4.05 g/cm^3 以上であって、かつ格子定数が 8.240 \AA 以下のものを得ることは困難である。したがって、該加熱反応により得られたスピネル構造複合酸化物を 730°C ～ 900°C 、好ましくは 750°C ～ 850°C の温度範囲で5～30時間熱処理し結晶度を向上させる。この温度帯域で好ましくは5時間以上、より好ましくは10時間以上熱処理することが有効である。熱処理が余り短時間では真密度の向上に対する寄与が小さくなり、 4.05 g/cm^3 以上であってかつ格子定数が 8.240 \AA 以下のスピネル構造複合酸化物が得られないことになる。また30時間以上の熱処理は、 Li の揮発が起り、 Li/Mn 比が目的のものより小さくなる危険があるので避けた方がよい。

【0017】なお 350°C ～ 650°C の温度帯域で反応させて得たリチウムマンガンスピネル構造複合酸化物は、いったん解砕してから熱処理することが好ましい。この明確なメカニズムは不明であるが、この処理は生成した該複合酸化物を解砕することにより未反応物を再分散させ、熱処理工程で完全に反応させることができるためと考えている。本発明方法においては、あらかじめ低温で反応を行いリチウムマンガンスピネル構造複合酸化物にしているので、これを 730°C 以上 900°C 以下の温度範囲で熱処理しても結晶格子中のリチウムサイトへのマンガンの混入は起こらずに結晶化のみが進行し、結晶中の格子欠陥が少なくなり真密度が高いマンガン系正極活物質が得られるものと考えている。

【0018】

【実施例】以下の実施例および比較例において、本発明の正極活物質及びそれを用いた非水二次電池を具体的に説明する。

（実施例1）炭酸マンガン（BET法比表面積： $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）0.500モルと炭酸リチウム（BET法比表面積： $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）0.128モルを、容量0.7リットルのボールミルにて1時間混合した後、大気中で 650°C の反応温度で4時間反応を行った。この生成物をボールミルで1時間解砕した後、大気中で 750°C の熱処理温度で20時間熱処理を行った。熱処理後のマンガン系正極活物質中のリチウム量を蛍光光度法で、マンガン量をEDTA滴定でそれぞれ測定し、 Li/Mn モル比を求めた。熱処理後のマンガン系正極活物質の真密度は、真密度測定装置（セイシン企業製：オート・トゥルーデンサー MAT-5000）を用いてピクノメーター法で測定した。正極活物質の格子定数は、J.B.Nelson, D.P.Rileyの方法（Proc. Phys. Soc., 57, 160 (1945)）で求めた。

【0019】この正極活物質を用いコイン型電池を次のようにして作製した。正極活物質、導電剤であるカーボ

10

20

30

40

50

ンブラック、結着剤である四フッ化エチレン樹脂を重量比で、80対10対10の割合で混合した。この混合物をアルミニウムエキスパンドメタルから成る集電体上に加圧成形し正極とした。一方負極として所定の厚さのリチウム箔を用いた。電解液としては、炭酸プロピレンと炭酸ジメチルを体積比で1:2の割合で混合した混合液にLiPF₆を1モル/リットルの濃度で溶解したものをを用いた。これらの正極と負極、ポリプロピレン製のセパレーター及び電解液を用い2016型のコイン型電池を作製した。上記方法で作製した電池の充放電サイクル試験を、電流密度0.5mA/cm²、電圧範囲4.4V~3.0Vの条件で充放電を繰り返した。表1に初期の放電容量30サイクル経過後の放電容量を示した。

【0020】(実施例2~4)正極活物質作製条件中の反応温度が異なる以外は、実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例5、6)正極活物質作製条件中の熱処理温度が異なる以外は、実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0021】(実施例7~10)正極活物質作製条件中の配合モル比が異なる以外は、実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例11~14)正極活物質作製条件中の反応温度と反応時間が異なる以外は、実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0022】(実施例15~17)正極活物質作製条件中の熱処理時間が異なる以外は、実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例18)正極活物質作製条件中のマンガン原料としてBET法比表面積が80m²/gの炭酸マンガンをを用いることと、反応を500℃で50時間行うことが異なる以外は実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0023】(実施例19)正極活物質作製条件中のマンガン原料としてBET法比表面積が80m²/gの炭酸マンガンをを用いることと反応時間を2時間行うことが異なる以外は、実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

(実施例20)正極活物質作製条件中のマンガン原料としてBET法比表面積が12m²/gの炭酸マンガンをを用いることが異なる以外は、実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特

性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0024】(比較例1)正極活物質作製条件中のマンガン原料としてBET法比表面積が15m²/gの電解二酸化マンガンをを用いることが異なる以外は、実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

(比較例2)正極活物質作製条件中のマンガン原料としてBET法比表面積が80m²/gの電解二酸化マンガンをを用いることと、反応を500℃で80時間行うことが異なる以外は実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0025】(比較例3)正極活物質作製条件中のマンガン原料としてBET法比表面積が5m²/gの三酸化マンガンをを用いることが異なる以外は実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

(比較例4)正極活物質作製条件中で反応温度を600℃とすることと熱処理を行わないこと以外は実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0026】(比較例5)正極活物質作製条件中で熱処理を行わないことが異なる以外は実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

(比較例6)正極活物質作製条件中で反応時間を20時間とすることと熱処理を行わないことが異なる以外は実施例1と同様にして正極活物質の分析と真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0027】(比較例7)正極活物質作製条件中で反応温度を750℃とすることと反応時間を20時間とすること及び熱処理を行わないことが異なる以外は実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

(比較例8)正極活物質作製条件中のマンガン原料としてBET法比表面積が8m²/gの炭酸マンガンをを用いること以外は実施例1と同様にして正極活物質の分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

(比較例9)熱処理時間を100時間としたこと以外、実施例7と同様にして正極活物質を製造し、その分析、真密度の測定、格子定数の測定、電極特性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	Mn源 (BET m ² /g)	配合 モル比 Li/Mn	反応条件		熱処理条件		熱処理後 モル比 Li/Mn	熱処理後 真密度 g/cm ³	格子 定数 Å	放電容量mAh/g	
			温度℃	時間	温度℃	時間				初期	30V/7h
実施例 1 ¹⁾ 2 ²⁾ 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20	MnCO ₃ (30)	0.51	650	4	750	20	0.51	4.23	8.231	136	132
	MnCO ₃ (30)	0.51	600	4	750	20	0.51	4.19	8.231	132	126
	MnCO ₃ (30)	0.51	500	4	750	20	0.51	4.14	8.231	130	124
	MnCO ₃ (30)	0.51	400	4	750	20	0.51	4.11	8.231	121	115
	MnCO ₃ (30)	0.51	650	4	800	20	0.51	4.20	8.231	135	127
	MnCO ₃ (30)	0.51	650	4	850	20	0.50	4.18	8.235	133	121
	MnCO ₃ (30)	0.49	650	4	750	20	0.49	4.25	8.240	139	130
	MnCO ₃ (30)	0.50	650	4	750	20	0.50	4.24	8.235	138	132
	MnCO ₃ (30)	0.53	650	4	750	20	0.53	4.17	8.221	130	128
	MnCO ₃ (30)	0.55	650	20	750	20	0.55	4.13	8.214	125	122
	MnCO ₃ (30)	0.51	650	40	750	20	0.51	4.24	8.231	138	134
	MnCO ₃ (30)	0.51	600	40	750	20	0.51	4.25	8.231	138	135
	MnCO ₃ (30)	0.51	500	80	750	20	0.51	4.13	8.230	122	115
	MnCO ₃ (30)	0.51	400	50	750	20	0.51	4.13	8.230	122	115
	MnCO ₃ (30)	0.51	650	4	750	5	0.51	4.12	8.231	134	127
	MnCO ₃ (30)	0.51	650	4	750	10	0.51	4.20	8.231	136	133
	MnCO ₃ (30)	0.51	650	4	750	30	0.51	4.24	8.230	133	127
	MnCO ₃ (80)	0.51	500	50	750	20	0.51	4.20	8.231	137	134
	MnCO ₃ (80)	0.51	650	2	750	20	0.51	4.22	8.231	137	134
	MnCO ₃ (12)	0.51	650	4	750	20	0.51	4.07	8.231	129	121
比較例 1 2 3 4 5 6 7 8 9	MnO ₂ (15)	0.51	650	4	750	20	0.51	4.00	8.231	111	92
	MnO ₂ (80)	0.51	500	80	750	20	0.51	4.03	8.230	118	104
	Mn ₂ O ₃ (5)	0.51	650	4	750	20	0.51	3.98	8.231	105	86
	MnCO ₃ (30)	0.51	600	4	—	—	0.51	4.04	8.232	82	62
	MnCO ₃ (30)	0.51	650	4	—	—	0.51	4.02	8.231	96	79
	MnCO ₃ (30)	0.51	650	20	—	—	0.51	3.96	8.231	102	94
	MnCO ₃ (30)	0.51	750	20	—	—	0.51	3.92	8.231	126	113
	MnCO ₃ (8)	0.51	650	4	75	20	0.51	4.02	8.231	113	103
	MnCO ₃ (30)	0.49	650	4	750	100	0.47	4.18	8.245	135	98

1) 熱処理後のマンガンス正極活物質の比表面積: 4.2 m²/g.
 2) 熱処理後のマンガンス正極活物質の比表面積: 3.3 m²/g.

【0029】

【発明の効果】本発明は、リチウム化合物と比表面積が10 m²/g以上である炭酸マンガンを混合し、350℃以上680℃以下の温度範囲で反応させ、リチウムマンガンスピネル構造複合酸化物を製造した後、該複合酸化物を730℃以上900℃以下の温度範囲で熱処理することによりリチウムとマンガンのモル比がLi/Mn = 0.48~0.55の範囲で、真密度が理論密度に近

い4.05 g/cm³以上、かつ格子定数が8.240 Å以下であるリチウム、マンガン及び酸素からなるスピネル構造複合酸化物を得ることができ、これをリチウム電池用正極活物質、特に非水二次電池用正極活物質として有用であることを見いだすと共に、該正極活物質を、リチウムまたはリチウム合金またはリチウムをドープ、脱ドープすることが可能な材料を負極としリチウム塩を含む非水電解質を用いた非水二次電池に用いる時は、正

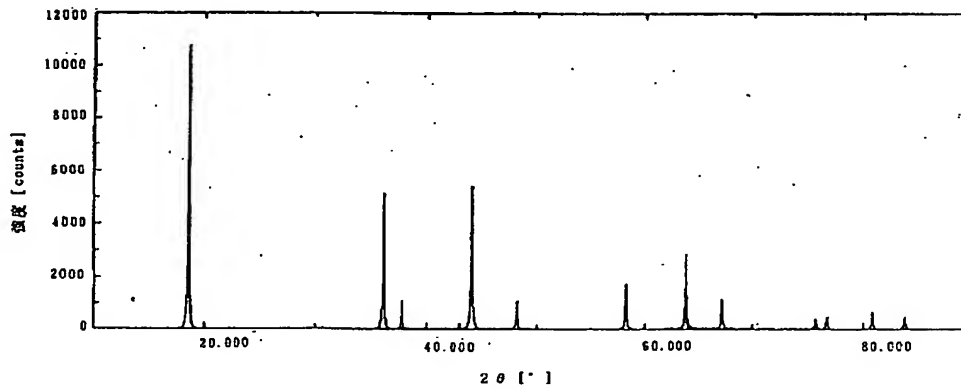
極活物質の組成から予想される理論容量に近い初期容量を有し、かつ多数回の充電放電を繰り返しても容量の低下が少ない、実用性の高い非水二次電池を得ることに成功した。

*

*【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の実施例1に使用したマンガン系正極活物質のX線回折チャート(CuK α)を示す。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H01M 10/40

識別記号

F I
H01M 10/40

Z